



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2001135858/15, 18.05.2000

(24) Дата начала действия патента: 18.05.2000

(30) Приоритет: 27.05.1999 (пп.1-11) EP 99201679.0
20.09.1999 (пп.1-11) US 60/154,720

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2003

(45) Опубликовано: 27.02.2005 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: GB 2188915 A, 14.10.1987. GB 908017 A, 10.10.1962. GB 1126108 A, 05.09.1968. SU 237123 A, 25.06.1969. SU 963952 A, 04.02.1983. SU 1033437 A, 07.08.1983. SU 1627511 A1, 15.02.1991. RU 2038792 C1, 09.07.1995. US 4164593 A, 14.08.1979. US 5478515 A, 26.12.1995. US 5650014 A, 22.07.1997.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 27.12.2001

(86) Заявка РСТ:
EP 00/04615 (18.05.2000)

(87) Публикация РСТ:
WO 00/73208 (07.12.2000)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры",
пат.пов. С.А.Дорофееву

(72) Автор(ы):

СЕТЗ Герхардус Йоханнес Альфонсус Мария
(NL),
ПРИС Виллем (NL)

(73) Патентообладатель(ли):

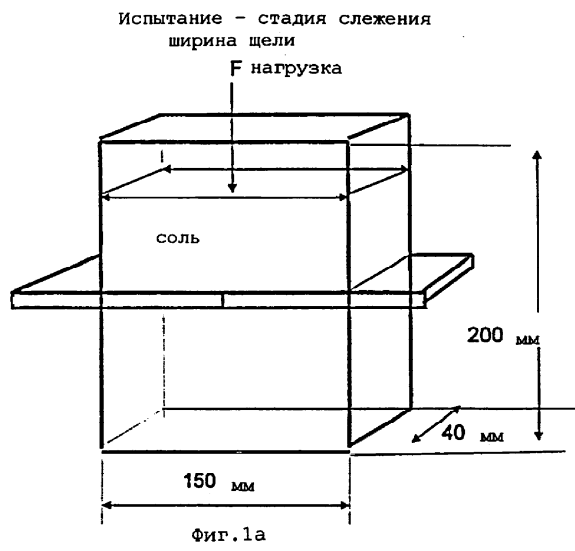
АКЦО НОБЕЛЬ Н.В. (NL)

(54) СПРЕССОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ ИЗ НЕСЛЕЖИВАЮЩЕЙСЯ СОЛИ

(57) Реферат:

Изобретение предназначено для химической промышленности и сельского хозяйства и может быть использовано при изготовлении средств для умягчения воды и "лизунцов" для скота. Соль, имеющую рН 4-10, спрессовывают при давлении 5000-2500 Н/см². Соль содержит NaCl, менее 0,1 вес.% воды и железо-аммониевый комплекс оксиполикарбоновой кислоты в количестве, достаточном для придания соли неслеживаемости. В качестве железо-аммониевого комплекса оксиполикарбоновой кислоты можно использовать

железо-аммониевый цитрат с молярным отношением железа к цитрат-ионам от 0,5 до 2 и с молярным отношением аммония к цитрат-ионам от 0,5 до 2. Конечный продукт содержит от 0,1 до 20 мг/кг железа и имеет форму брикетов, стержней, шариков, таблеток, сломанных пластин, камешков или подушечек. Изобретение позволяет придать соли неслеживаемость при хранении и транспортировке, обеспечить хорошую формуемость при высоких давлениях и сохранить форму спрессованных продуктов в течение длительного времени при воздействии влаги. 4 с. и 7 з.п. ф-лы, 6 табл., 1 ил.



RU 2247072 C2

RU 2247072 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2001135858/15, 18.05.2000**
(24) Effective date for property rights: **18.05.2000**
(30) Priority: **27.05.1999 (cl.1-11) EP 99201679.0**
20.09.1999 (cl.1-11) US 60/154,720
(43) Application published: **10.07.2003**
(45) Date of publication: **27.02.2005 Bull. 6**
(85) Commencement of national phase: **27.12.2001**
(86) PCT application:
EP 00/04615 (18.05.2000)
(87) PCT publication:
WO 00/73208 (07.12.2000)

Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. S.A.Dorofeevu

(72) Inventor(s):
SETZ Gerhardus Jokhannes Alfonsus Marija
(NL),
PRIS Villem (NL)
(73) Proprietor(s):
AKTso NOBEL' N.V. (NL)

(54) **COMPACTED PRODUCTS FROM NON-CAKING SALT**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry, agriculture, in particular hardness removal agent and saltlick for cattle.

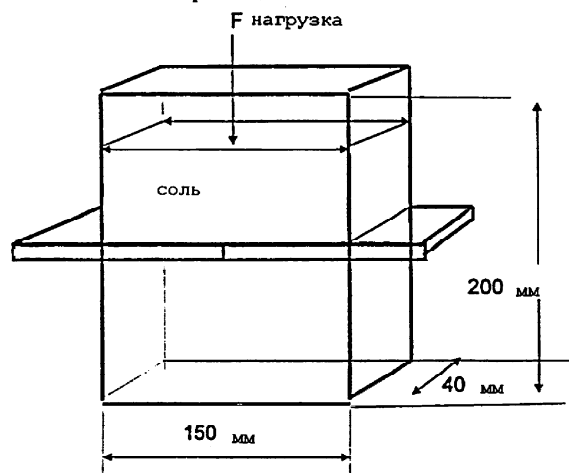
SUBSTANCE: salt with pH 4-10 is pressed under 5000-2500 N/cm². Salt contains NaCl, less than 0.1 wt.% of water, and iron-ammonium complex of polyhydroxycarboxylic acid in amount sufficient to obtain non-caking salt. As iron-ammonium complex of polyhydroxycarboxylic acid iron-ammonium citrate with molar ratio of iron to citrate-ion from 0.5 to 2 and molar ratio of ammonium to citrate-ion from 0.5 to 2 may be used. Finished product contains 0.1-20 mg/kg of iron and has form of briquettes, balls, bars, crushed plates, tablets, etc. Invention makes it possible to provide good formability under high pressure and conserve pressed product shape in moist medium for a long time.

EFFECT: products from salt non-caking at storage

and conveyance.

11 cl, 6 tbl, 2 dwg, 7 ex

Испытание - стадия слежения
ширина щели



Настоящее изобретение касается способа производства спрессованных продуктов из несслеживающейся соли, получаемых продуктов и их применения.

Спрессованные продукты из соли хорошо известны. Примерами таких продуктов являются большие куски соли ("лизунцы" для скота) и мелкие брикеты или таблетки соли для их использования в установках для умягчения воды. Обычно такие спрессованные продукты изготавливают из соли, не содержащей противослеживающих добавок.

Однако, когда используют соль, не содержащую противослеживающих добавок, то она будет слеживаться при хранении, и соответственно потребуются принимать специальные меры, такие как прессование сразу же после ее производства. На практике это означает, что прессование придется проводить непосредственно на предприятии, производящем соль, что нежелательно. Использование в соли обычных добавок, препятствующих слеживанию, предотвратит слеживание соли во время хранения, но будет мешать процессу прессования соли в определенную форму. Кроме того, если использовать соль, содержащую наиболее часто применяемые противослеживающие добавки - ферроцианид натрия или калия, спрессованные формованные продукты легко разрушаются, особенно если они погружены в рассол. Это означает, что в рассоле будут находиться более мелкие кристаллы соли, т.е. "кашица" (mushing), которая может привести к забиванию фильтров, питающих трубопроводов и т.п., что нежелательно.

Авторы данного изобретения неожиданно обнаружили, что использование соли, содержащей одно или более специальных веществ, препятствующих слеживанию, не приводит к слеживанию при обычных условиях хранения, т.е. в бункерах или в больших мешках на 1000 кг, которые также называют гибкими контейнерами среднего объема (FIBC). Однако из этой же не слеживающейся соли можно получить спрессованные продукты, такие как куски, брикеты и таблетки, которые будут сохранять свою форму, даже если погрузить их в рассол на период времени по меньшей мере три недели, предпочтительно шесть недель, и которые при этом характеризуются низким уровнем образования "кашицы". До сих пор не ясно, почему вещество, препятствующее слеживанию при низких давлениях (при транспортировке и хранении), не препятствует образованию спрессованных продуктов под действием высокого давления.

Соответственно, изобретение касается использования соли, содержащей один или более железо-аммониевых комплексов оксикарбоновых кислот, предпочтительно железо-аммониевых цитратных комплексов в качестве добавок, препятствующих слеживанию, и применения указанных спрессованных продуктов.

Следует отметить, что соль, содержащая железо-аммониевые цитратные комплексы в качестве добавки, препятствующей слеживанию, известна в данной области техники. См. например патент Великобритании 908017, статью Y.Yonei, T.Masuzawa в Nippon Kaisui Gakkai-Shi, 26 143, 1973, pp. 265-272 и статьи A. Yamashita et al. в Nippon Sembai Kosha Chuo Kenkyusho Kenkyu Hoko, 3, 1969, pp.211-247. В указанных публикациях описано, что различные железо-аммониевые цитратные комплексы оценивали на влияние на слеживание соли. Тесты на оценку слеживания представляли собой обычные эксперименты, в которых имитировали давление, действующее на соль при ее хранении и транспортировке. Более конкретно, испытания на слеживание в работе Yonei, Masuzawa включали в себя прессование соли, содержащей обработанную воду, в пресс-форме под давлением 1000 Н/см^2 , а в работе Yamashita et al. описано испытание на слеживание с использованием давления от 500 до 1000 Н/см^2 или испытание, в котором оценивали слеживание кучи соли.

Ни одну из композиций "несслеживающейся" соли не подвергали испытанию, в котором бы соль формовали под давлением в диапазоне $5000\text{-}25000 \text{ Н/см}^2$. Авторы неожиданно обнаружили, что несслеживающиеся солевые композиции на основе препятствующего слеживания железо-аммониевого комплекса с оксикарбоновой кислотой, и особенно несслеживающиеся солевые композиции на основе железо-аммониевого цитратного комплекса, показывают превосходную способность к слеживанию/формованию при этих давлениях, и в результате образуют стабильные спрессованные продукты. Выражение

"стабильные спрессованные продукты" означает, что продукты не разрушаются и/или не образуют кристаллы или фрагменты размером 1 мм^3 или менее, когда их погружают в рассол при 20°C на 3 недели, и/или проходя тест на образование "кашицы", как описано ниже.

5 Давление, используемое для получения стабильных спрессованных продуктов, предпочтительно составляет $5000\text{-}20000 \text{ Н/см}^2$. Форма спрессованных продуктов не имеет значения, и они могут иметь формы брикетов, стержней, шариков (включая шарики со средним диаметром около 2 мм), таблеток, (ломаных) пластин, камешков или подушечек и т.п. Специалист легко определит, какое давление лучше всего использовать, чтобы
10 изготовить любые из этих продуктов различной формы, путем анализа формованных продуктов. Наблюдалось успешное формование брикетов под давлением $9000\text{-}10000 \text{ Н/см}^2$, таблеток - под давлением $7000\text{-}10000 \text{ Н/см}^2$, пластины - под давлением около 20000 Н/см^2 , и комочки/подушечки - под давлением $15000\text{-}20000 \text{ Н/см}^2$; однако изобретение не должно ограничиваться этими давлениями.

15 Термин "соль" в данном описании использован для обозначения всех солей, которые содержат более 25 мас.% NaCl. Предпочтительно, эта соль содержит более 50 мас.% NaCl, тогда как соль, содержащая более 99 вес.% NaCl, является наиболее предпочтительной. Предпочтительно, чтобы соль содержала менее 5 мас.% воды. Более предпочтительно
20 соль содержит менее 3 мас.%, еще более предпочтительно - менее 1 вес.%, и наиболее предпочтительно, менее 0,5 вес.% воды. Самой подходящей для использования в способе по изобретению является соль, содержащая до 0,1 вес.% воды. Соль может быть каменной солью, солью, выпаренной солнцем, солью, выпаренной из рассола, и т.п.

25 Оксиполикарбоновые кислоты, которые можно использовать в данном изобретении, выбирают из соединений, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, одну или более гидроксильных групп и две или более карбоксильных групп, или из смесей таких кислот. Предпочтительно оксиполикарбоновые кислоты включают лимонную кислоту, винную кислоту, глюконовую кислоту, сахарную кислоту, слизевую кислоты и их изомеры. Было обнаружено, что железо-аммониевые комплексы указанных оксиполикарбоновых кислот
30 придают соли неслеживаемость при низких концентрациях. Еще более предпочтительными являются смеси оксиполикарбоновых кислот, содержащие лимонную кислоту.

Предпочтительный интервал уровней pH для неслеживающейся соли, содержащей железо-аммониевый комплекс оксиполикарбоновой кислоты, измеренных, как описано ниже, зависит от конкретных комплексов оксиполикарбоновой кислоты, которые
35 присутствуют в соли. Например, Yonei сообщает, что для предпочтительных железо-аммониевых цитратных комплексов предпочтительный интервал pH составляет 7-14, предпочтительно около 8,5-9. Однако Yama-shita et al. указывают, что, в зависимости от соотношения железа и аммония, комплексы будут иметь различные pH при растворении в воде, а pH раствора, содержащего железо-аммониевый цитрат, который распыляют на
40 соль, что является предпочтительным способом введения в гранулы соли вещества, препятствующего слеживанию, предпочтительно поддерживать около 5,5. Какой точно интервал pH лучше всего работает для используемого конкретного железо-аммониевого комплекса с оксиполикарбоновой кислотой, можно установить просто путем оценки слеживания и образования дисперсии мелких частиц из соли, обработанной
45 железо-аммониевыми комплексами этих кислот при различных значениях pH. Было найдено, что предпочтительный интервал pH для железоаммониевых комплексов по изобретению составляет от 4 до 10. Более предпочтительно, pH составляет от 5 до 7, тогда как для цитратного комплекса было найдено, что наиболее предпочтителен уровень pH около 6.

50 Если требуется, pH можно отрегулировать с помощью любой традиционной кислоты или любого основания. Кислоту или основание можно добавлять по отдельности или вместе с веществом, препятствующим слеживанию. Предпочтительно раствор, содержащий один или более железо-аммониевых комплексов оксиполикарбоновой кислоты, а также pH-регулятор, добавляют к соли. Способ введения вещества, препятствующего

слеживанию, а также кислоты или основания, зависит от желаемого содержания воды в получаемой соли и от содержания воды в соли перед обработкой. В типичном случае на соль распыляют концентрированный раствор с добавками. Добавки можно добавлять либо к влажной, либо к сухой соли. Кроме того, обработанную соль можно высушить, если это желательно. Предпочтительно соль, содержащую около 2,5 вес.% воды, например, после центрифугирования или другой стадии технологического процесса, обрабатывают веществом, препятствующим слеживанию, и, возможно, веществом, регулирующим pH, и затем сушат. Можно также использовать соль с более высоким исходным содержанием воды. Предпочтительно, обработанную соль сушат так, чтобы содержание воды было менее 1 вес.%, более предпочтительно - менее 0,5 вес.% и наиболее предпочтительно - менее 0,1 вес.% от массы конечного продукта. В результате таких операций получают соль, которая является сыпучей и которая лучше всего подходит для формирования согласно настоящему изобретению.

При желании можно добавить к соли и/или к раствору для ее обработки дополнительных pH-буфер. Используют буферы обычного типа. Предпочтительно они являются органическими кислотами. Еще предпочтительнее, они представляют собой карбоновые кислоты. Выбранная кислота должна иметь в водном растворе значение рК около желаемого pH, как известно в данной области. Буфер можно применять как с использованием (необязательного) регулятора pH так и без него. Буфер можно вводить в композицию соли путем распыления чистого соединения, отдельного раствора, и/или после смешивания его с раствором для обработки против слеживания. Предпочтительно, раствор для обработки против слеживания, распыляемый на соль, содержит источник железа, источник аммония, оксиполикарбоновую кислоту, предпочтительно лимонную кислоту, возможно, регулятор pH и, возможно, pH-буфер.

При желании, раствор для обработки, содержащий железо-аммониевый комплекс с оксиполикарбоновой кислотой, может содержать NaCl. Обнаружено, что такие содержащие NaCl растворы были более эффективны для придания соли несслеживаемости, чем растворы на основе обычной воды. Предпочтительно, такие растворы содержат 15-25%, более предпочтительно 20-25 вес.% NaCl. Следует отметить, что и другие соли, такие как KCl и/или NH₄Cl, также можно использовать для замены (частичной) NaCl.

Кроме того, такие растворы для обработки соли могут (необязательно) содержать вещества, образующие комплексы с ионами Mg, такие как гексаметафосфат. Лучшие результаты были получены в особенности тогда, когда гексаметафосфат использовали с комбинации железо-аммониевым цитратом. Помимо этого, может быть целесообразным, в зависимости от качества используемого железо-аммониевого комплекса, сначала обработать комплекс пероксидом водорода (H₂O₂), чтобы повысить его эффективность, как это известно в данной области, см. например, A.A.Yamashita et al., Nippon Sembai Kosha Chuo Kenkusho Kenkyu Hokoku, 3, 1969, pp.231-237.

Поскольку валентность железа в соли и отношение железа к аммонiu могут изменяться, поскольку наряду с ионами аммония могут присутствовать ионы Na, K, Mg и/или Ca, и поскольку в данном изобретении могут использоваться различные типы оксиполикарбоновых кислот с различным количеством карбоксильных групп, то молярное отношение железа к оксиполикарбоновой кислоте, а также отношение аммония к оксиполикарбоновой кислоте могут изменяться в широких пределах. Успешно использовались как ионы двухвалентного, так и ионы трехвалентного железа (ферро- и ферри-ионы соответственно). Практически железо в конечной композиции соли может присутствовать в обеих валентных формах. Поэтому термин "железо-аммониевый комплекс оксиполикарбоновой кислоты", используемый повсюду в данном документе, обычно обозначает композиции, содержащие ионы железа различной валентности, ионы аммония и по меньшей мере одна группа оксиполикарбоновой кислоты в ионной форме.

Количество оксиполикарбоновой кислоты по отношению к количеству ионов железа может зависеть от того, присутствуют ли ферро- или ферри-ионы, от отношения ионов железа к ионам аммония, от присутствия в комплексе, например, ионов Na, K, Mg и/или Ca

и от природы оксиполикарбоновой кислоты, особенно от количества карбоксильных групп на моль кислоты. Предпочтительно, железо-аммониевый комплекс является нейтральным по заряду. Для железо-аммониевого цитрата, который является предпочтительным, препятствующим слеживанию, подходящим молярным отношением железа к цитрат-ионам является отношение от 0,5 до 2. Молярное отношение ионов аммония к цитрат-ионам может изменяться в широких пределах в зависимости, кроме всего прочего, от ионов, которые являются частью комплекса. Предпочтительное молярное отношение ионов аммония к цитрат-ионам составляет от 0,5 до 2. Для предпочтительного железо-аммониевого цитрата было обнаружено, что подходящим является молярное отношение лимонной кислоты к иону аммония и к иону железа около 1:1:1. Это соотношение также было обнаружено и в товарных сортах железо-аммониевого цитрата, использованных в примерах.

Железо-аммониевые комплексы оксиполикарбоновой кислоты предпочтительно используют в таком количестве, чтобы в конечной не слеживающейся солевой композиции было 0,1-20 мг железа на кг композиции. Предпочтительнее ввести 0,25-10 мг железа на кг композиции, и наиболее предпочтительно количество введенного железа составляет 0,5-7 мг/кг. Для снижения образования дисперсии мелких частиц из спрессованных продуктов количество используемого железо-аммониевого комплекса оксиполикарбоновой кислоты предпочтительно выбирают ближе к нижней границе указанного интервала. Для гранул соли в форме камешков, содержащих цитрат железа-аммония, характеризующихся низкой степенью образования дисперсии мелких частиц, предпочтительное количество вводимого железа находится в пределах от 0,5 до 3,5 мг на кг продукта, и наиболее предпочтительно в пределах 0,5-2,5 мг/кг.

Если требуется, то в настоящем изобретении также можно использовать обычные добавки, препятствующие слеживанию, вместе с агентом против слеживания по изобретению, при условии, что введение таких обычных добавок не окажет неблагоприятного влияния на слеживание соли и/или на свойства спрессованных продуктов, особенно на прочность на излом и на склонность к образованию "кашицы". Если используется такая комбинация противослеживающих веществ, то предпочтительно использовать менее 50 вес.%, более предпочтительно менее 25 вес.%, еще более предпочтительно - менее 10 мас.% и наиболее предпочтительно - менее 5 вес.% обычной добавки, препятствующей слеживанию, от общей массы всех используемых противослеживающих добавок.

Спрессованные продукты, полученные способом по изобретению, пригодны для использования в качестве кусочков соли, но предпочтительно используются в тех случаях, когда требуется высокая влажная прочность на излом. Влажная прочность на излом обычно требуется в тех операциях, где соль растворяют периодическим или непрерывным образом, когда соль обычно погружена в рассол. Примеры таких операций обычно можно найти в установках, где проводят регенерацию ионообменных смол с использованием рассола, как известно в технике. В соответствии с этим спрессованные продукты по изобретению лучше всего подходят для использования в устройствах для растворения соли в установках для умягчения воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

pH соли изменяли следующим образом:

Сначала при температуре 20°C приготавливали насыщенный раствор NaCl (рассол), в котором pH доводили до 7 при помощи NaOH и/или HCl. Затем 100 г анализируемой соли добавляли в 100 мл рассола и полученную суспензию перемешивали 10 минут при 20°C. Величину pH суспензии после указанного перемешивания измеряли для оценки pH соли.

Воду, адсорбированную солью, определяли путем измерения потери веса при сушке, подвергая 27,5 г соли действию микроволнового излучения мощностью по меньшей мере 600 Вт в течение 20 минут.

Слеживаемость или сыпучесть соли определяли, используя прямоугольную камеру, как показано на фиг.1а. После выдерживания соли в этой камере в течение определенного

периода времени, подвергая соль поперечно климатическому воздействию и действию определенной нагрузки, что соответствует обычным условиям хранения и обработки соли (см. примеры), открывали заслонку со скоростью 0,2 мм/с, что приводило к ситуации, изображенной на фиг.1b. Сыпучесть оценивали, исходя из ширины щели, требуемой, чтобы

5 соль вытекала через указанную щель, и среднего угла откоса оставшегося материала.

"Влажную" и "сухую" прочность на излом определяли путем измерения усилия, необходимого для разрушения спрессованной таблетки, помещенной в динамометрический датчик. Таблетки изготавливали на лабораторном прессе Herrog НТР 40 (1993) с

10 регулируемым усилием прессования. Усилие, воздействующее на соль, составляло 7850 Н/см². Диаметр таблетки был равен 2,5 см, а масса - 15 г.

Сухую прочность измеряли после того, как помещали спрессованный продукт в воздух окружающей среды. Влажную прочность измеряли после того, как спрессованный продукт погружали в насыщенные растворы NaCl на определенный промежуток времени.

В обоих примерах прочность на излом определяли как максимальное усилие, воздействию которого можно подвергнуть таблетку, лежащую на боку, до ее разрушения, деленное на площадь поверхности разрушения. Таблетка обычно разламывается

15 посередине. Следовательно, разрушающее напряжение (прочность) рассчитывают, исходя из измеренного максимального усилия и размеров таблетки, по следующей формуле.

Формула:

$$20 \quad \sigma = \frac{2 \cdot F_{\max} \cdot 9.81}{\pi \cdot D \cdot w}$$

в которой

σ =разрушающее напряжение (Н/см²)

25 F_{\max} =максимальное разрушающее усилие (кг)

D =диаметр таблетки (см)

w =толщина таблетки (см)

Образование дисперсии мелких частиц из спрессованных продуктов из соли оценивали на основе инструкции "Pellet Mush Volume Test", изданной фирмой "Culter - Magner Salt

30 Company". А именно около 860 г неповрежденных спрессованных продуктов ("камешков", таблеток и т.п.) отбирали и переносили в цилиндр с диаметром 12,5 см и высотой 18 см.

Затем добавляли 1 л дистиллированной воды и цилиндр закрывали. Цилиндр помещали в устройство для перемешивания встряхиванием Turbula T2F и встряхивали в течение 20

35 минут при комнатной температуре при скорости около 45 об/мин. Образовавшийся насыщенный рассол декантировали и сохраняли для последующей промывки. Оставшуюся

смесь соли и рассола выливали на сито с отверстиями диаметром 2,36 мм (8 меш) и промывали рассолом. Фильтрат, содержащий очень мелкие частицы, собирали и конус

40 "Imhoff" для отстаивания. После отстаивания в течение 30 минут на дне конуса определяли количество "кашицы", т.е. объем частиц в указанном рассоле, собранный на дне конуса.

Чтобы успешно пройти этот тест, соль должна образовать менее 20 мл кашицы. Предпочтительно, количество образующейся дисперсии мелких частиц должно быть ниже

15 мл, более предпочтительно ниже 10 мл и наиболее предпочтительно - ниже 5 мл.

В эксперименте 1 использовали железо-аммониевый цитрат фирмы "Fluka" под названием "Цитрат аммония-железа, коричневый" №09714. Анализ этого продукта показал,

45 что он содержит приблизительно 64 г/кг NH₄, 205 г/кг Fe и 585 г/кг цитрата. В последующих экспериментах использовали железо-аммониевый цитрат фирмы "Paul Lohman", который

содержал около 78 г/кг NH₄, 200 г/кг Fe и 615 г/кг цитрата.

ПРИМЕР 1 И СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ А И В

50 Соль с содержанием воды менее 0,1 вес. % и с рН 8,5 смешивали с раствором, содержащим 17 г/л противослеживающего агента, указанного в таблице, 45 г/л H₂SO₄ и 250 г/л NaCl. Всего использовали 0,55 мл раствора на 1 кг соли. Полученную смесь сушили при 60°C, используя сушилку с подвижным слоем, так, чтобы содержание воды в полученной композиции соли составляло менее 0,1 мас.%. Уровень рН полученной соли

находился в пределах от 6 до 6,5. После таблетирования определяли "сухое" разрушающее усилие непосредственно после получения, т.е. в пределах 1 часа после прессования последней таблетки, и через 24 часа.

5

Таблица				
Пример	Солевая композиция		0 часов	24 часа
	противослежи вающий агент -	мг/кг	Н/см ²	Н/см ²
A	отсутствует	-	119	195
B	Ферроцианид калия	4 (из расчета на Fe(CN) ₆)	34	23
1	железо-аммониевый цитрат	2 (из расчета на Fe)	92	88

10

"Сухая" прочность соли, содержащей железо-аммониевый цитратный комплекс, была выше, чем прочность спрессованных продуктов, полученных из соли, содержащей обычный противослеживающий агент. "Влажная" прочность тех же самых спрессованных продуктов определяли через различное число суток, как показано в следующей таблице. "Влажная"

15 прочность (усилие разрушения) выражена в Н/см².

20

Таблица									
Пример	Дни погружения в рассол								
	0	1	4	6	8	14	21	28	42
A	119	91	109	102	106	70	79	57	64
B	34	0	0	0	0	0	0	0	0
1	92	100	146	123	131	60	80	93	65

25

Очевидно, что для таблеток из соли, содержащих железо-аммониевый цитратный комплекс, требуется разрушающее усилие, которое намного выше, чем у продуктов, спрессованных из соли с традиционным противослеживающим агентом и по меньшей мере такое же, как влажное разрушающее усилие для соли, которая не содержит противослеживающего агента.

30

Сыпучесть соли, которую использовали для изготовления спрессованных продуктов в приведенных выше примерах, определяли путем измерения сыпучести соли с помощью устройства, описанного выше. В одном примере пропитывали соль водой, чтобы повысить в ней содержание влаги. Перед тестированием соль сначала кондиционировали в указанном устройстве, используя следующий суточный цикл: 2 часа при 10°C/90% относит. влажность воздуха, 2 часа при 25°C/50% относит. влажность воздуха (RH), 2 часа при 10 °C/90% RH и 18 часов при 15°C/70% RH.

35

Таблица			
Пример	3 дневное кондиционирование, давление 0,1 Н/см ² влажность менее 0,1 вес. %	2 дневное кондиционирование, давление 5 Н/см ² , влажность 0,1 вес. %	3 дневное кондиционирование, давление 5 Н/см ² , влажность 2,5 вес. %
A	o/+	o	-
B	+	o/+	o/+
1	o/+	+	o/+

- = отмечено слеживание, o = некоторые куски, + = свободное течение

40

45

Таблица			
Пример	Минимальная требуемая ширина щели (мм)		
	3 дн. кондиционирование, давление 0,1 Н/см ² , влажность менее 0,1 вес. %	2 дн. кондиционирование, давление 5 Н/см ² , влажность 0,1 вес. %	3 дн. кондиционирование, давление 5 Н/см ² , влажность 2,5 вес. %
A	6	3	более 150
B	3	2	более 150
1	3	2	более 150

50

Таблица			
Пример	Средний угол откоса остаточного материала		
	3 дн. Кондиционирование, давление 0,1 Н/см ² , влажность менее 0,1 вес. %	2 дн. кондиционирование, давление 5 Н/см ² , влажность 0,1 вес. %	3 дн. кондиционирование, давление 5 Н/см ² , влажность 2,5 вес. %
A	55	40	н.о.

В	36	37	н.о.
1	36	37	н.о.
н.о.=не определяли			

5 Из полученных результатов следует, что сыпучесть не спрессованной соли, содержащей
 10 железо - аммониевый цитрат, такая же хорошая, как сыпучесть соли, содержащей обычные
 15 противослеживающие агенты и намного лучше сыпучести соли, которая не содержит
 20 противослеживающих агентов. Однако в то же время спрессованный продукт по
 25 изобретению является таким же прочным, как и спрессованные продукты, полученные из
 30 соли, не содержащей противослеживающих агентов, но он значительно прочнее, чем соль,
 35 содержащая традиционный противослеживающий агент.

ПРИМЕРЫ 2-4 И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР С

В этих примерах исследовали влияние количества добавленного противослеживающего
 агента на прочность спрессованного продукта. Величину рН соли не регулировали.
 Соответственно, соль с содержанием воды менее 0,1 вес.% смешивали с раствором,
 15 содержащим 17 г/л железо-аммониевого цитрата, если он использовался, что
 20 соответствовало содержанию железа примерно 3,4 г/л и содержанию NaCl 250 г/л. В
 25 экспериментах 2-4 использовали 0,29, 0,58 и 0,88 мл указанного раствора на кг соли
 30 соответственно для того, чтобы добавить те количества вещества, препятствующего
 35 слеживанию, которые указаны в таблице, приведенной ниже. Полученную смесь сушили
 при 60°C в сушилке с кипящим слоем так, чтобы содержание воды в полученной
 композиции соли было менее 0,1 вес.%. Затем спрессовали таблетки, как описано выше.
 Следует отметить, что количество железа в таблетках было несколько выше, чем
 количество, добавленное с веществом, препятствующим слеживанию, вследствие
 присутствия некоторого количества железа в обрабатываемой соли. Анализ таблеток
 показал, что общее содержание железа находится в пределах от 0,9 мг/кг в сравнительном
 примере С до 4,4 мг/кг в примере 4.

Сухую прочность (разрушающее усилие в сухом состоянии) определяли у таблеток
 непосредственно после их получения, т.е. в пределах 1 часа после спрессования последней
 30 таблетки, и через 24 часа. Влажную прочность определяли после 1 и 3 недель
 35 выдерживания в рассоле. Результаты представлены в следующей таблице.

Таблица					
Пример	Кол-во противослеживающего агента	Сухая прочность		Влажная прочность	
		0 часов	24 часа	7 дней	21 день
	мг/кг	Н/см ²	Н/см ²	Н/см ²	Н/см ²
С	нет	109	251	112	97
2	1	78	220	83	85
3	2	81	175	105	114
4	3	66	158	91	98

40 Из таблицы ясно видно, что количество железо-аммониевого цитрата, которое
 45 соответствует 2-3 мг/кг железа, дает очень хорошую прочность, как сухую, так и влажную.
 Обработанная соль в примерах 2-4 показывает приемлемые свойства, характеризующие
 пониженную слеживаемость, при значениях рН в интервале 4-10.

ПРИМЕРЫ 5-7

45 Методику примеров 2-4 применили в производственном масштабе для получения соли,
 50 содержащей железо-аммониевый цитрат в количестве 1,5, 2 и 3 мг/кг (выраженном в мг
 железа на 1 кг таблеток) соответственно. Соль имела приемлемые характеристики
 слеживания, и из нее были получены "камешки". При испытании солевых камешков на
 образование кашицы образовывались объемы мелких частиц, равные 1,5, 2 и 1 мл
 соответственно.

Формула изобретения

1. Способ изготовления формованных продуктов из соли путем спрессования соли,

содержащей железоаммониевый комплекс оксиполикарбоновой кислоты в количестве, достаточном, чтобы придать соли неслеживаемость, и воду в количестве менее 1 вес.%, при давлениях от 5000 до 25000 Н/см², причем соль имеет рН от 4 до 10.

2. Способ по п.1, в котором спрессованная соль содержит менее 0,1 вес.% воды.

5 3. Способ по п.1 или 2, в которых железоаммониевый комплекс оксиполикарбоновой кислоты используют в таком количестве, чтобы ввести в конечный продукт от 0,1 до 20 мг/кг железа.

4. Способ по любому предшествующему пункту, в котором железоаммониевый комплекс оксиполикарбоновой кислоты представляет собой железоаммониевый цитрат.

10 5. Способ по п.4, в котором молярное отношение железа к цитрат-ионам составляет от 0,5 до 2, и молярное отношение аммония к цитрат-ионам независимо составляет от 0,5 до 2.

6. Способ по любому предшествующему пункту, в которых соль дополнительно содержит рН-буфер.

15 7. Формованные солевые продукты, полученные способом по любому из пп.1-6.

8. Формованные солевые продукты по п.7, имеющие форму брикетов, стержней, шариков, таблеток, (сломанных) пластин или камешков/подушечек.

9. Соль-лизунец, отличающаяся тем, что она получена из формованных солевых продуктов по п.7 или 8.

20 10. Установка для регенерации ионообменных смол, включающая устройство для растворения соли, отличающаяся тем, что в качестве соли она содержит формованные солевые продукты по п.7 или 8.

11. Установка для регенерации ионообменных смол по п.10, отличающаяся тем, что она является частью установки для умягчения воды.

25 Приоритет по пунктам и признакам:

18.05.2000 по п.5 в части признака "молярное отношение аммония к цитрат-ионам... от 0,5 до 2.

30

35

40

45

50

Испытание - стадия высыпания

